

리튬 이차전지에서 Si 음극박막의 스퍼터링 증착조건에 따른 구조적, 전기화학적 특성 연구

주승현 · 이성래[†] · 조병원* · 조원일*

고려대학교, 신소재공학과

*한국과학기술연구원, *이차전지연구센터

Influence of Sputtering Conditions on Structural and Electrochemical Properties of the Si Anode Film for Lithium Secondary Batteries

Seung-Hyun Joo, Seong-Rae Lee[†], Won Il Cho* and Byung Won Cho*

Department of Materials Science and Engineering, Korea University

Battery Research Center, KIST

2007년 12월 2일 접수 : 2008년 12월 31일 최종수정 : 2009년 1월 5일 채택)

Abstract This study investigated the dependence of the various sputtering conditions (Ar pressure: 2~10 mTorr, Power: 50~150 W) and thickness (50~1200 nm) of Si thin film on the electrochemical properties, microstructural properties and the capacity fading of a Si thin film anode. A Si layer and a Ti buffer layer were deposited on Copper foil by RF-magnetron sputtering. At 10 mTorr, the 50 W sample showed the best capacity of 3323 mAh/g, while the 100 W sample showed the best capacity retention of 91.7%, also at 10 mTorr. The initial capacities and capacity retention in the samples apart from the 50 W sample at 10 mTorr were enhanced as the Ar pressure and power increased. This was considered to be related to the change of the microstructure and the surface morphology by various sputtering conditions. In addition, thinner Si film anodes showed better cycling performance. This phenomenon is caused by the structural stress and peeling off of the Si layer by the high volume change of Si during the charge/discharge process.

Key words lithium ion battery, silicon anode, deposition condition, sputtering.

1. 서 론

현재 리튬 이차전지용 음극물질로 상용화되어 있는 탄소 재료의 경우 매우 우수한 사이클 특성과 함께 Ni-Cd 전지나 Ni-MH전지에 비해 두배에서 세배에 이르는 용량을 가지고 있다. 그러나 계속적으로 발달하는 고성능 휴대용 전자기기와, 하이브리드 전기자동차 등의 고용량 에너지원의 요구를 만족시키기에는 역부족인 것이 사실이다. 이러한 탄소재료를 사용한 음극의 낮은 용량에 관한 문제를 해결하기 위해 많은 연구가 활발히 이루어지고 있다. 그 중에서 기존의 탄소질 재료를 실리콘 기반 재료로 대체하는 연구가 여러 곳에서 진행 중인데, 실리콘의 경우 리튬과 결합하여 $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ 의 합금을 형성할 경우 4200 mAh/g이라는 매우 높은 이론 용량¹⁻³⁾을 가지고 있기에 미래에 매우 촉망 받는 음극 재료가 될 것이다. 그러나 이러한 높은 이론용량에도 불구하고 아직 실리콘

을 사용한 음극 소재가 탄소 재료를 대체하지 못하고 있는 것은 Li과 Si 합금의 형성/분해시에 400%를 상회하는 큰 부피변화 때문이다.²⁾ 계속되는 충방전에 따르는 반복적인 부피 변화로 인하여 실리콘 음극소재는 높은 구조적 응력을 받게 되고, 그 때문에 균열이 생기거나 전류 집전체에서 떨어져 나가는 부분이 생겨나게 된다. 이렇게 균열이 생긴 부분은 입자들 사이의 전기적 접촉을 감소시켜 접촉저항을 증가시키게 되고, 전류 집전체에서 떨어져 나간 부분에서는 리튬 이온이 갇혀서 더 이상 전극반응에 참여하지 못하게 되어 사이클 특성을 저하시키게 된다.^{4,5)} 이러한 단점을 보완하기 위해 현재 많은 연구가 행해지고 있으며, 그 중 한가지가 박막형태의 Si를 전류집전체 위에 증착하는 것이다. 박막형태의 Si 음극은 그 얇은 두께로 인하여 충방전시에 받게 되는 구조적 응력이 Si를 전류집전체에서 떨어져 나가게 하는 대신 균열을 형성하게 되어 용량감소가 벌크 Si음극보다 적은 편이다.⁶⁾ 본 연구에서는 기존의 많은 연구들이 Si와 다른 물질의 혼합물 또는 화합물을 이용한 음극을 제작하여 그 특성을 알아본 것과는 달리 스퍼터링 방법을 통

[†]Corresponding author

E-Mail : kumetsrl@korea.ac.kr (S. R. Lee)

해 박막 형태의 Si 음극을 제조할 시에 Si 증착시의 파워 (50~150 W), 분압 (2~10 mTorr), 두께(50~1200 nm) 별로 조건을 다양화 하였을 때의 미세구조 변화가 전기 화학적 특성에 미치는 영향을 Thornton의 모델을 통해 알아보았다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 직경 16 mm의 Cu foil 위에 14 mm직경의 크기로 DC 마그네트론 스퍼터를 이용하여 Ti buffer layer를 50 nm 증착한 후, Si를 RF 마그네트론 스퍼터를 이용하여 각 조건별로 300 nm 증착하였다. 증착 전의 Base Pressure는 7×10^{-7} Torr 이하이며, Ti는 Ar 분압 2 mTorr, 80 W의 파워에서 증착하였고, Si는 파워 50, 100, 150 W, Ar분압 2, 5, 10 mTorr 별로 조건을 다르게 하여 증착하였다. 증착된 물질의 두께는 실험 전에 각 조건별로 SiO₂ 기판 위에 증착하여 Alpha-step 500 Surface Profiler를 이용하여 증착속도를 구하여 계산하였다. 각 조건 별로 증착된 Si의 미세구조를 살펴보기 위해 단면의 경우 SiO₂ 기판과, 표면의 경우 Cu 호일 위에 같은 조건으로 Ti 50 nm와 Si 300 nm를 증착한 후 FESEM(Hitachi S-4300)을 사용하여 관찰하였고, 충방전 실험이 끝난 후의 표면의 모습 또한 관찰하였다. 또한 가장 특성이 뛰어난 조건에서 Si를 50 nm에서부터 1200 nm까지의 두께로 증착하여 두께에 따른 전기화학적 특성을 살펴보았다. 전지조립은 상대습도가 5% 미만으로 유지되는 Dry room에서 진행하였으며, CR2032 Half cell로 조립을 하였다. 상대전극으로는 리튬 금속 호일을 사용하였다. 전해질은 1M LiPF₆염이 용해되어 있는 ethylene carbonate(EC), ethyl-methyl carbonate(EMC), dimethyl carbonate(DMC)가 1:1:1의 부피비로 구성되어 있는 혼합액을 사용하였다. 테스트는 WonATech WBCS-3000을 이용하여 0.02~1.2V의 전위구간에서 처음 3 사이클은 0.05C rate, 4 사이클부터 50 사이클까지 0.2C rate의 충방전율로 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 각 조건별로 증착된 시편을 half cell로 제작하여 사이클 테스트를 수행하여 방전곡선을 얻은 결과이다. (a)의 경우 2 mTorr의 Ar 분압에서 증착된 시편들의 결과를 보여주고 있는데, 초기용량은 50 W에서 증착된 시편이 2034 mAh/g으로 가장 작고 150 W에서 증착된 시편이 3130 mAh/g으로 가장 높은 결과를 나타내었다. 50 사이클까지의 용량 유지율은 100 W에서 증착된 시편이 22.6%로 가장 나쁘고, 150 W에서 증착된 시편이 78.2%로 가장 좋은 것으로 나타났다. (b)는 5 mTorr Ar 분압에서 증착된 시편들의 결과이다. Ar 분압 2 mTorr 경우

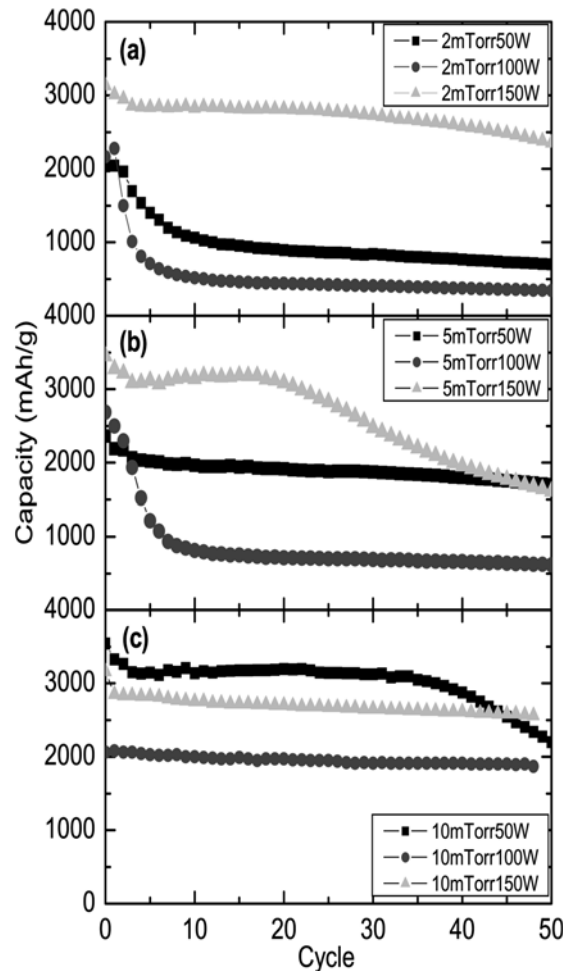


Fig. 1. Discharge capacity variation of Si thin films as functions of the Ar partial pressure (a) 2 mTorr, (b) 5 mTorr, and (c) 10 mTorr.

처럼 스퍼터링 파워가 증가할수록 초기용량 또한 증가하는 것을 알 수 있다. 그러나 2 mTorr와는 다르게 150 W의 시편이 20사이클 후부터 급격한 용량열화를 보인다. 이것은 Cu 호일 기판 표면의 상태 때문이라 생각하지만, 아직 정확한 원인을 찾지 못하였으며, 추가적인 실험을 통해 보완하려 한다. (c)는 Ar 분압 10 mTorr의 시편들이다. 50 W에서 증착된 시편의 초기 용량이 150 W에서 증착된 것을 뛰어넘은 것을 알 수 있다. 용량 유지율의 경우 50 W의 경우 35 사이클부터 급격하게 떨어지지만, 100 W, 150 W는 50사이클까지 큰 변화 없이 안정적으로 유지되는 것을 알 수 있다.

스퍼터링 파워 증가에 따른 초기 용량에 관한 그래프를 Fig. 2(a)에 나타내었다. Ar 분압이 2 mTorr에서 5 mTorr로 증가할 때 최대치(150 W에서 3275 mAh/g)를 보였다가 10 mTorr로 가면서 다시금 감소하는 모습을 보였다. 그러나 50 W 샘플의 경우 10 mTorr에서 3323 mAh/g의 가장 높은 용량을 가지는 것으로 나타났다. 또한 Ar 분

압에 따른 50사이클에서의 용량 유지율이 Fig. 2(b)에 나타나 있다. 가장 높은 용량 유지율을 보이는 시편은

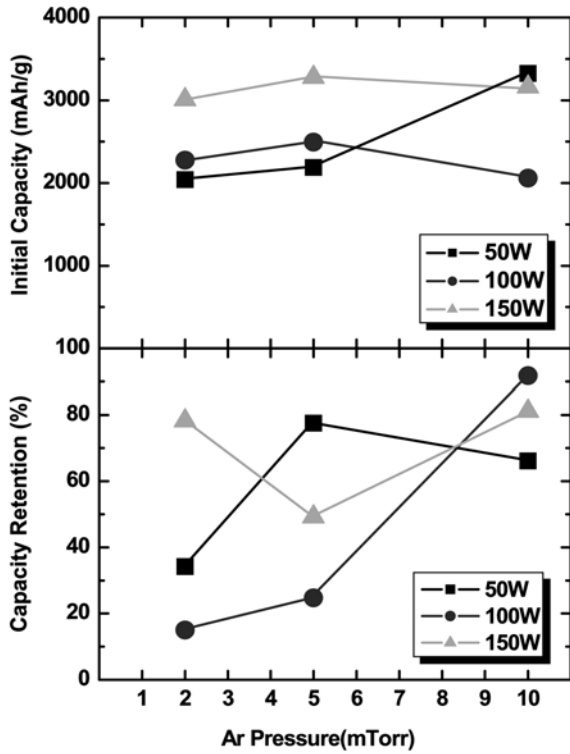


Fig. 2. (a) Initial capacity and (b) capacity retention variation of Si thin films as functions of the Ar partial pressure and sputtering power.

10 mTorr, 100 W의 시편으로 91.7%를 나타내었다. Ar 분압에 따른 용량 유지율은 Ar 분압이 증가함에 따라 함께 증가하는 특성을 보였으나 모든 샘플에서 그 경향성이 뚜렷하게 나타나는 것은 아니었다.

Fig. 3은 증착된 Si의 표면의 미세구조를 관찰하기 위해 각 조건별로 Cu 호일 위에 증착된 샘플을 SEM을 통해 관찰한 것이다. 2 mTorr 50 W의 시편의 경우 표면이 매우 매끄러운 것을 확인 할 수 있으며, Ar 분압과 스퍼터링 파워가 증가할수록 표면 구조가 조대하고 거칠어짐을 확인할 수 있었다.

Fig. 4는 증착된 시편의 파단면의 미세구조를 관찰하기 위해 SiO₂기판 위에 Ti 50 nm와 Si 300 nm를 각 조건별로 증착하여 액체질소 내에서 절단한 파단면의 모습이다. 형성된 Si 박막의 파단면은 표면 형상과 마찬가지로 Ar분압과 스퍼터링 파워 증가에 따라 조대해지며, 이것은 Ar분압과 스퍼터링 파워가 증가할수록 상대적으로 다공성 구조로 Si 박막이 증착되어 덜 치밀한 부분을 따라 시편이 파괴되었기 때문이다. 즉, 낮은 Ar 분압과 낮은 스퍼터링 파워에서 증착된 시편의 경우 Si 박막이 기판 위에 치밀하고 균일하게 증착되어 표면이 매끄러운 것이고, 다공성 구조로 증착된 부분이 없기 때문에 힘을 가하는 방향 그대로 파괴가 일어나 파단면 또한 매끄러운 모습을 보여준다. 그에 비해 높은 Ar 분압과 높은 스퍼터링 파워에서 증착한 시편의 경우는, 거칠고 조대한 표면의 모습이 보여주듯이 Si가 균일하게 증착되지 못하고, 치밀한 부분과 다공질 부분이 함께 존재하게 된다. 이러

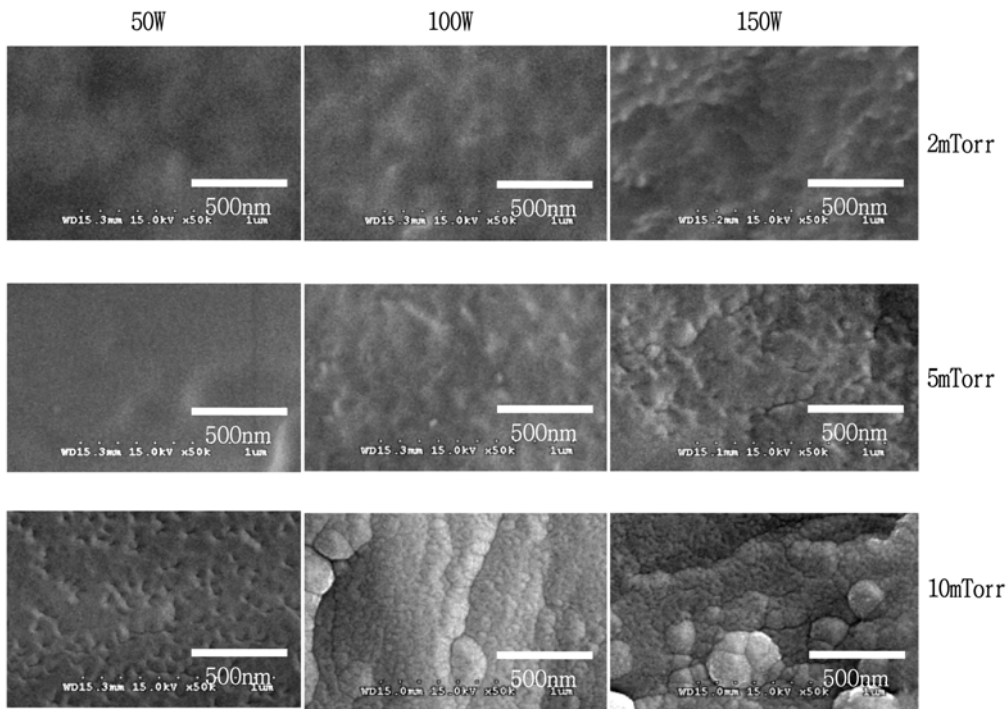


Fig. 3. SEM images of the surface of as-deposited Si thin films as functions of the Ar partial pressure and sputtering power.

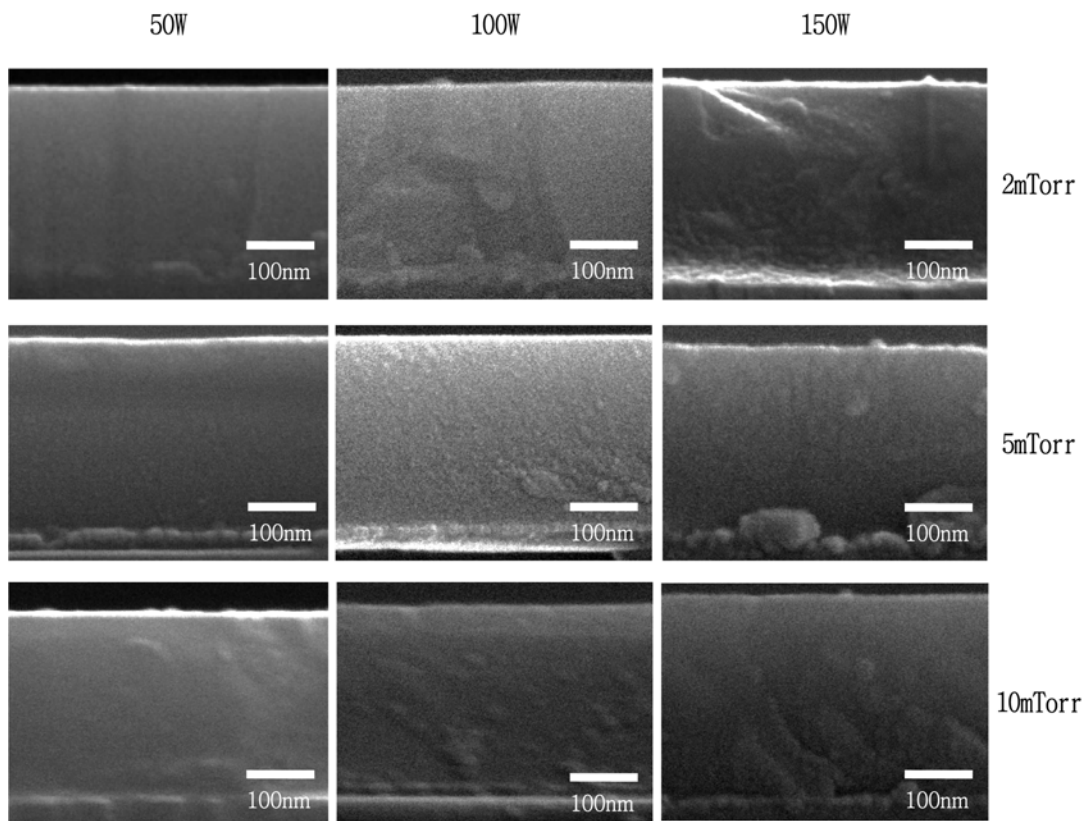


Fig. 4. Cross sectional SEM images of as-deposited Si thin films as functions of the Ar partial pressure and sputtering power.

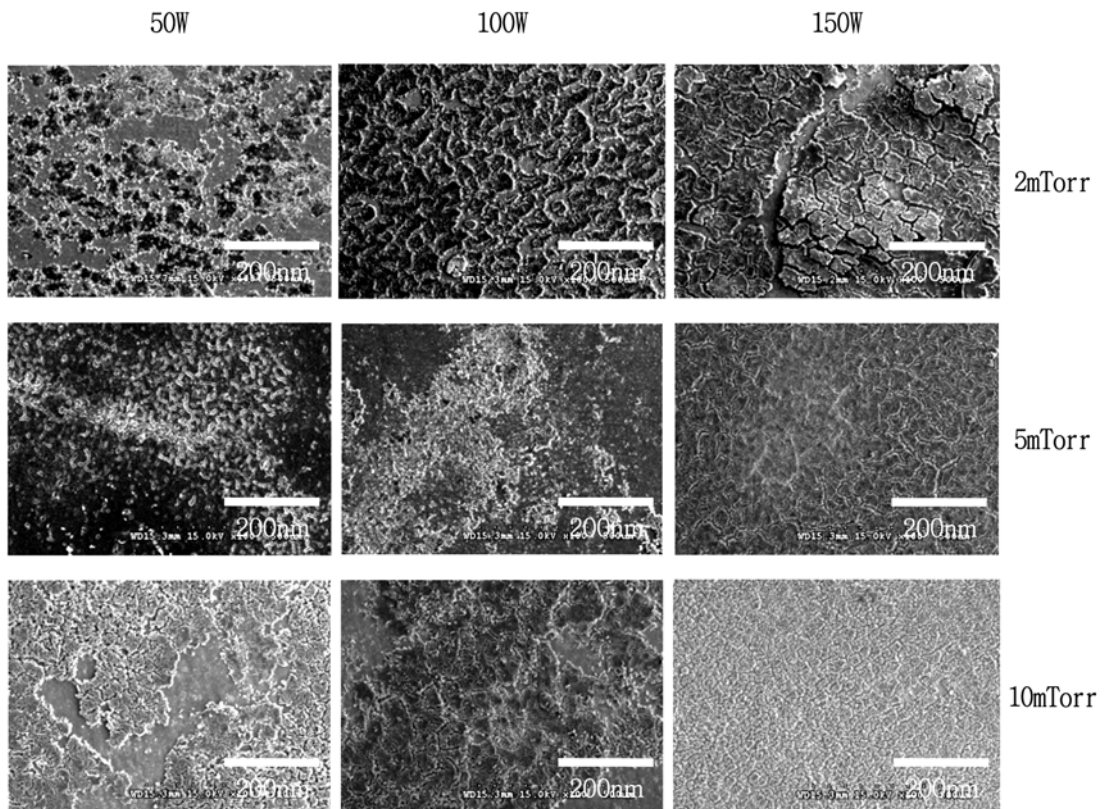


Fig. 5. SEM images of the surface of Si thin films as functions of the Ar partial pressure and sputtering power after 50 cycles.

한 다공질 부분을 타고 파괴가 일어나게 되기 때문에 파 단면 또한 거칠고 조대한 모습을 보이고 있다.

Si 박막을 음극소재로 사용하였을 경우에 초기용량은 첫 사이클의 충방전 속도가 너무 빠르면, 충분한 용량이 나오지 않고, 몇 사이클을 더 진행하였을 때에 비로소 박막의 용량이 제대로 나오는 것으로 보고되어 있다.⁷⁾ 이러한 특성으로 인하여 증착된 Si가 다공성 구조를 가지고 있을수록 초기 용량이 늘어나는 것으로 생각된다. 스퍼터링 파워와 Ar분압에 따른 미세구조 변화를 다룬 Thornton의 모델⁸⁾을 통해 증착된 시편들을 살펴보면 2 mTorr 50 W, 100 W, 150 W와 5 mTorr 50 W, 100 W 시편들의 경우 Zone T에 해당되는 것으로 보이고, 5 mTorr 150 W, 10 mTorr 50 W의 시편들은 zone T와 zone 1의 경계부분, 10 mTorr 100 W, 150 W, 20 mTorr 50 W, 100 W, 150 W의 시편들은 zone 1에 해당되는 것으로 생각된다. 이 Thornton의 모델에 따르면 zone 1은 새도잉 효과가 주로 일어나기 때문에 Si 원자가 치밀하게 증착되지 못하며, zone T는 표면 확산 효과가 주로 일어나기 Si 원자가 그레이 사이의 틈을 메꾸어 매우 치밀한 구조를 갖고 있다. 결국 새도잉 효과로 인해 가장 porous한 구조를 지니게 되는 zone 1 영역의 시편들이 비교적 높은 초기용량과 함께 Li과 Si와의 결합시 발생하는 부피팽창을 수용할 수 있는 공간을 갖고있어 사이클 특성도 향상되는 것이라 할 수 있다.

Fig. 5는 충방전 시험이 끝난 후, 전지를 분해하여 DEC(dimethyl carbonate)로 세척을 한 후 건조시켜 SEM으로 관찰한 이미지이다. Li의 반복적인 삽입/탈리 반응으로 인한 Si 전극의 부피 팽창/수축으로 인해 구조적인 응력이 발생하여 균열이 생긴 것을 알 수 있으며, 일부 부분은 Si 박막이 Cu 호일에서 떨어져 나가 Cu 호일이 표면에 노출된 시편도 여럿 볼 수 있다. Si 박막이 Cu 호일에서 떨어져 나간 정도는 Fig. 3에서 50 사이클에서의 용량과 어느 정도 일치하는 모습을 보여주며, 10 mTorr, 150 W의 시편이 가장 적은 양의 Si가 떨어져 나간 것으로 보인다. Li의 삽입/탈리 시에 발생하는 Si 전극의 큰 부피 팽창/수축은 전극의 용량을 감소시키는 가장 주요한 요인이다. 다공질 구조는 이러한 큰 부피변화를 어느 정도 수용할 수 있는 공간을 가지고 있기 때문에 사이클 특성면에서 유리할 것이라 생각하였으나, 일부 예상과는 다른 모습을 보여주는 시편들이 있었다.

Fig. 6은 사이클 특성과 초기 용량면에서 우수한 것으로 나타난 10 mTorr, 150 W의 증착조건에서 Si박막의 두께를 다르게 하여 사이클 테스트를 수행한 결과이다. 두께가 두꺼워 질수록 초기용량과 용량 유지율이 급격히 감소하는 것을 알 수 있다. 이것은 Si 박막의 두께가 두꺼울수록 Li 이온이 깊숙한 곳까지 삽입되기 힘들기 때문에 더 적은 용량을 나타내게 되는 것이고, Li 삽입시

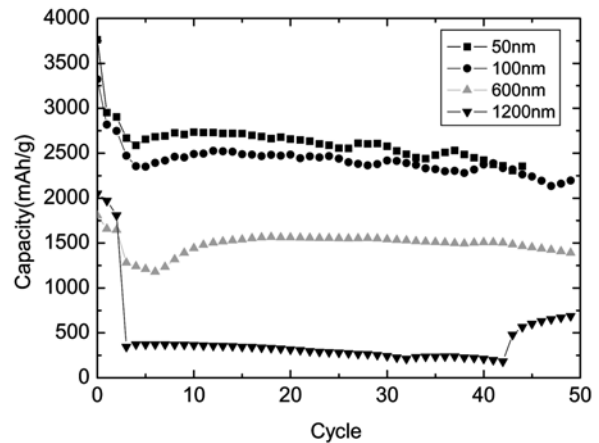


Fig. 6. Discharge capacity changes of Si thin film as a function of the various thicknesses.

의 구조적 응력이 더욱 커져서 Cu 호일에서 떨어져 나가 심각한 용량열화를 보이는 것이다.

3. 결 론

RF 마그네트론 스퍼터링을 이용하여 Cu 호일 위에 Ti와 Si를 조건별로 증착시켰을 때의 미세구조와 전기화학적 특성을 알아보았다. 그 결과 10 mTorr 50 W의 시편을 제외하면 Ar 분압과 스퍼터링 파워가 증가할수록 Si의 단면과 표면의 미세구조는 덜 치밀해 졌으며, 이에 따라 초기 용량도 늘어나는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과가 나오는 것을 Thornton의 모델을 통해 살펴본 결과 Thornton의 모델을 통해 살펴본 결과 Ar분압과 스퍼터링 파워가 낮을수록 zone T 영역에 위치하게 되어 초기용량과 사이클 특성이 떨어지는 경향을 보인 반면, Ar분압과 스퍼터링 파워가 높은 상태에서 증착된 시편들은 새도잉 효과가 주로 나타나는 zone 1 영역에 위치하게 되어 초기용량과 사이클 특성이 전체적으로 우수하게 나타났다. 또한 두께가 증가할수록 사이클 수명이 점점 단축되는 것 또한 확인할 수 있었는데, 이것은 충방전을 반복할수록 Si의 큰 부피변화 때문에 Si 박막이 Cu foil에서 떨어져 나와 용량이 급감하기 때문이다. 지금까지 많은 Si기반 음극 소재에 대한 연구가 벌크 중심으로 이루어진 것이 사실이다. 그렇기에 본 연구는 박막형태의 Si를 증착하여 그 미세구조와 전기화학적 특성 간의 상관관계를 Thornton의 모델을 통해 규명 함으로써 박막 Si음극 뿐만 아니라 벌크재료 에서도 활용할 수 있는 결과를 얻을 수 있었다. 또한 두께가 증가할수록 사이클 수명이 점점 단축되는 것 또한 확인할 수 있었는데, 이것은 충방전을 반복할수록 Si의 큰 부피변화 때문에 Si 박막이 Cu foil에서 떨어져 나와 용량이 급감하기 때문이다. 지금까지 많은 Si기반 음극 소재에 대한 연

구가 벌크 중심으로 이루어진 것이 사실이다. 그렇기에 본 연구는 박막형태의 Si를 증착하여 그 미세구조와 전기화학적 특성간의 상관관계를 Thornton의 모델을 통해 규명 함으로서 박막 Si음극 뿐만 아니라 벌크재료 에서도 활용할 수 있는 결과를 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구내용은 한국과학기술연구원 "기관고유사업"의 지원에 의해 연구되었으며, 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

1. R. A. Sharma and R. N. Seefurth, J. Electrochem. Soc., **123**, 1763 (1976).
2. B. A. Boukamp, G. C. Lesh and R. A. Huggins, J. Electrochem. Soc., **128**, 725 (1981).
3. C. V. D. Marel, G. J. B. Vinke and W. V. D. Lugt, Solid State Commun., **54**, 917 (1985).
4. H. Dong, X. P. Ai and H. X. Yang, Electrochem. Commun., **5**, 952 (2003).
5. J.O. Besenhard, J. Yang and M. Winter, J. Power Sources, **68**, 87 (1997).
6. S.J. Lee, J.K. Lee, S.H. Chung, H.Y. Lee, S.M. Lee and H.K. Baik, J. Power Sources, **191**, 97 (2001).
7. T. Takamura, S. Ohara, M. Uehara, J. Suzuki and K. Sekine, J. Power Sources, **129**, 96 (2004).
8. J. A. Thornton, J. Vac. Sci. Tech., **11**(4), 666 (1974).